



(21) Aktenzeichen: P 33 04 330.2  
 (22) Anmeldetag: 9. 2. 83  
 (43) Offenlegungstag: 9. 8. 84

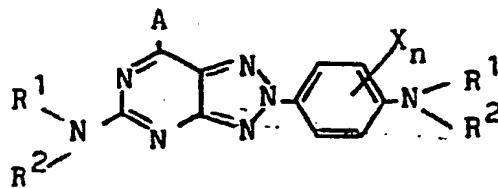
(71) Anmelder:  
 BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:  
 Albert, Bernhard, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;  
 Hoffmann, Gerhard, Dr., 6701 Otterstadt, DE;  
 Neumann, Peter, Dr., 6908 Wiesloch, DE

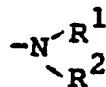
*Offenlegungseigentum*

## (54) Neue 2H-v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidine und deren Verwendung

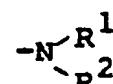
Die Erfindung betrifft neue 2H-v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidine der allgemeinen Formel



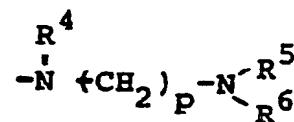
in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenalkyl oder



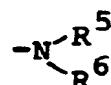
Cycloalkylamino oder einen gesättigten 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring, X Alkyl, Halogen oder Phenyl, n 0, 1 oder 2 und A eine



Gruppe, Wasserstoff, Halogen, Cyan, Thiocyan, Alkoxy, Alkoxyalkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Phenalkoxy, Alkylothio, Phenylthio, -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COO-Alkyl (m 1-4), Akylcarbonyl, Benzoyl, Carboxyl, Carboalkoxy, Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, einen N-Imidazol-, Benzimidazol-, Triazol(1,2,3)-, Benzotriazol-, 2-Mercaptobenzthiazol, 2-Mercaptobenzimidao, 2-Mercaptothiazol oder 2-Mercapto-thiodiazol(1,3,4)-rest oder einen Rest der Formel



bedeuten, worin R<sup>4</sup> für H, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, p für 2 bis 5 und R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder



für einen gesättigten 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Rest, der noch N, O und/oder S als Ringglieder enthalten kann, stehen.

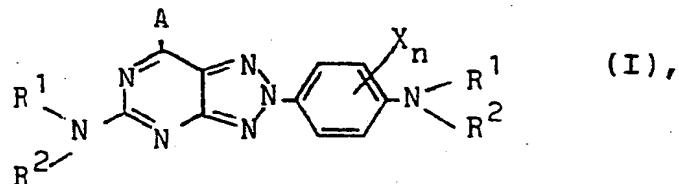
Die neuen Verbindungen (I) eignen sich als Ladungsträger transportierende Verbindungen in elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien.

"Patentansprüche"

- 2.

## 1. Neue 2H-v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidine der Formel

5



10

in der

 $R^1$  und  $R^2$ 

unabhängig voneinander  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, gegebenenfalls durch Chlor, Brom,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl, Phenalkyl mit insgesamt 7 bis 10 C-Atomen oder

$-N(R^1)(R^2)$  einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring,

20

und wobei die beiden  $-N(R^1)(R^2)$ -Gruppen gleich oder

verschieden sein können,

X  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, Halogen oder Phenyl

25 n 0, 1 oder 2 und

A 1)  $-N(R^1)(R^2)$ , worin  $R^1$  und  $R^2$  oder  $-N(R^1)(R^2)$  die

oben angegebene Bedeutung haben,

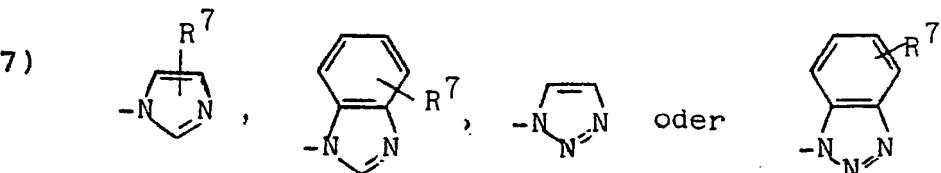
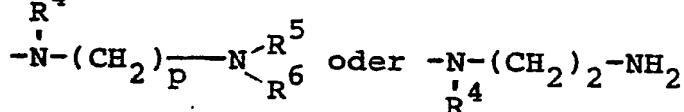
30 2) Wasserstoff, Halogen, Cyan, Thiocyan

3)  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkoxy-C<sub>2</sub>- oder  $C_3$ -Alkoxy, gegebenenfalls durch Cl, Br,

5           C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Phenoxy,  
Phenalkoxy mit insgesamt 7 bis 10 C-Atome,  
C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylthio, gegebenenfalls  
durch Chlor, Brom, C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl  
und/oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes  
Phenylthio, -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COOR<sup>3</sup>

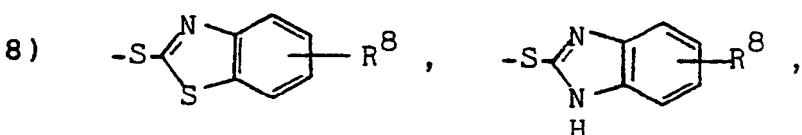
10          4) C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, gegebenenfalls  
durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>- bis  
C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Benzoyl,  
Carboxyl, Carbo-C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkoxy,  
5) C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl

15          6) C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkylamino,

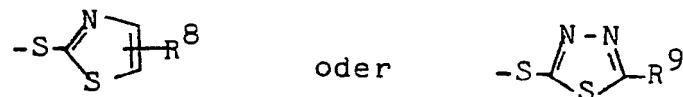


oder

25



30



bedeuten und worin

R<sup>3</sup>      für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl,

m        für 1, 2, 3 oder 4,

R<sup>4</sup>      für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl,

35

4

 $R^5$  und  $R^6$ unabhängig voneinander für  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl oder5            $\begin{array}{c} R^5 \\ | \\ -N- \\ | \\ R^6 \end{array}$  für einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigenheterocyclischen Rest, der gegebenenfalls N, O  
und/oder S als Ringglied enthält,p           für 2, 3, 4 oder 5,  
R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup>10           unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  
 $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylcarbonyl, Nitro,  
Halogen oder Phenyl

und

15           R<sup>9</sup>       für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  
 $C_4$ -Alkylcarbonyl, Phenyl, Thio oder  $C_1$ - bis  
 $C_4$ -Alkylthio stehen.2.       Triazolylpyrimidine gemäß Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß20           R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>

Methyl, Ethyl, Phenyl, Benzyl oder

 $\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -N- \\ | \\ R^2 \\ | \\ R \end{array}$ 25           Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, 4- $C_1$ -  
bis  $C_4$ -Alkylpiperazinyl,

n           O und

A           1)       $\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -N- \\ | \\ R^2 \end{array}$ , worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> oder  $\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -N- \\ | \\ R^2 \end{array}$  die im30           Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,  
2)       Wasserstoff, Chlor,  
3)       Methoxy, Ethoxy, 2-Methoxyethoxy,  
Phenoxy, Benzyloxy, Thiobutyl,  
Thiophenyl,

35

BASF Aktiengesellschaft

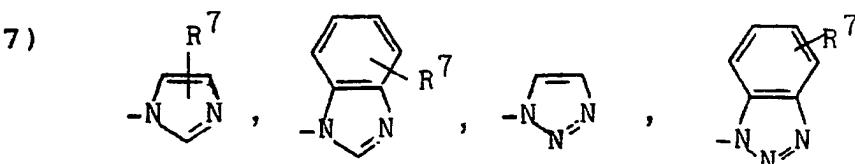
S

O.Z. 0050/36369

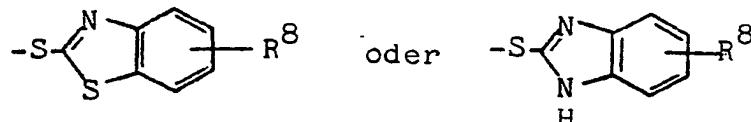
4) Acetyl, Propionyl, Benzoyl, Carbomethoxy,  
Carboethoxy,

5) Benzolsulfonyl

6)  $\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -N-(CH_2)_p-N^R_5 \\ | \\ R^6 \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -N-(CH_2)_2NH_2 \end{array}$



10



15

bedeuten, worin

$R^4$  für Wasserstoff,  $R^5$  und  $R^6$  für Methyl oder Ethyl

oder  $\begin{array}{c} R^5 \\ | \\ -N^R_6 \end{array}$  für Pyrrolidinyl, Piperidinyl,

20

Morpholinyl, Thiomorpholinyl-S-dioxid, Pipera-  
ziny, N-Methylpiperaziny, N-Ethylpiperaziny  
oder N-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-piperaziny,

$p$  für 2 oder 3,

25

$R^7$  und  $R^8$

für Wasserstoff oder  $-NO_2$  und

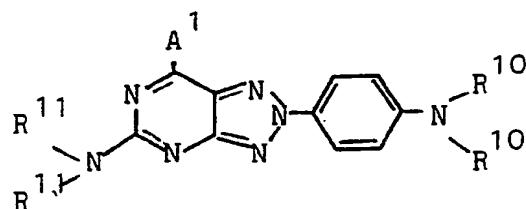
$R^9$  für  $-SH$  oder  $-S-C_1-$  bis  $C_4$ -Alkyl stehen.

30

35

3. Triazolylpyrimidine gemäß Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Formel

5



in der

10 A<sup>1</sup> Chlor, Brom, -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOC<sub>1</sub> - bis C<sub>4</sub>-Alkyl,  
N-Morpholino, N-Piperidino, N-Cyclohexylamino,  
N'-C<sub>1</sub> - bis C<sub>4</sub>-Alkylpiperazino, Imidazolyl-(1)  
oder C<sub>1</sub> - bis C<sub>4</sub>-Alkoxy und  
R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup>

15 unabhängig voneinander C<sub>1</sub> - bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder  
Phenyl bedeuten.

4. Triazolylpyrimidine gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß

20 A<sup>1</sup> Chlor, -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOCH<sub>3</sub>, N-Morpholino,  
N-Piperidino, N-Cyclohexylamino, 4-Methyl-  
piperazino, Imidazolyl-(1) oder Methoxy und  
R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup>  
Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten, wobei die  
25 Reste R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind.

5. Verwendung der Triazolylpyrimidine gemäß den  
Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4 als Ladungen transpor-  
tierende Verbindungen in elektrophotographischen  
30 Aufzeichnungsmaterialien.

6. Verwendung der Triazolylpyrimidine gemäß den  
Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4 zur Herstellung von elektro-  
photographischen Druckplatten, insbesondere von  
35 Offsetdruckplatten.

"Neue 2H-v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidine und deren Verwendung"

Die Erfindung betrifft neue 2H-v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidine und deren Verwendung als Ladungsträger transportierende Verbindungen in elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien.

Elektrophotographische Verfahren, dafür benötigte Materialien und verschiedene Varianten für den Aufbau von Aufzeichnungsmaterialien sind bekannt. Vorteilhaft für den Einsatz im Reproduktionssektor sind Materialien aus polymeren Bindemitteln, die an spezielle Anforderungen des jeweiligen Einsatzgebietes angepaßt werden können, niedermolekularen organischen Verbindungen, die in den Bindemitteln auch in höheren Konzentrationen löslich und zu einem Transport von Ladungsträgers des elektrischen Stromes befähigt sind, sowie Verbindungen, insbesondere Farbstoffe oder Pigmente, die durch Absorption des bildmäßig eingestrahlten, aktinischen Lichtes Ladungsträger des elektrischen Stromes erzeugen und diese unter Mithilfe des von außen durch die elektrostatische Oberflächenladung aufgeprägten elektrischen Feldes auf die Ladung transportierenden Verbindungen übertragen können. Diese Ladungsträger erzeugenden Verbindungen können je nach Einsatzgebiet des Aufzeichnungsmaterials als eigene Schicht innerhalb einer Kompositstruktur eingebracht werden (vgl. DE-OS 22 20 408) oder in Form monodispers gelöster Farbstoffmoleküle in der Mischung aus Bindemittel und Ladungsträger transportierenden Verbindungen vorhanden sein (vgl. DE-PS 1 058 836). Das in der DE-OS 22 20 408 beschriebene mehrlagige elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial besteht aus einem elektrisch leitfähigen Trägermaterial, einer ersten, Farbstoff enthaltenden, etwa 0,005 bis 2 $\mu$ m

35

dicken, durch Belichtung mit aktinischem Licht Ladungsträger des elektrischen Stromes erzeugenden Schicht aus im Dunkeln isolierenden, organischen Materialien mit mindestens einer Ladungen transportierenden Verbindung.

5

Es ist auch bekannt, photohalbleitende organische Verbindungen zur Herstellung von elektrophotographischen Druckformen und insbesondere elektrophotographischen Offsetdruckformen zu verwenden (vgl. DE-PS 1 117 391 und 10 1 120 875, DE-AS 15 22 497 und 27 26 116).

Die gestiegenen Anforderungen an Reproduktionssysteme verlangen eine Vielfalt von Aufzeichnungsmaterialien und -systemen, um für spezielle Probleme optimale Lösungen 15 aussuchen zu können. Gewünscht ist eine hohe Lichtempfindlichkeit, eine gute Auflösung und gute Betonerung. Die oft beanstandete ungenügende Betonerung, die auf eine ungünstige Feldstärkendifferenzierung zwischen belichteten und unbekleideten Flächen hinweist, ist hierbei oft auf eine 20 zu hohe Dunkelleitfähigkeit des Aufzeichnungsmaterials im beladenen Zustand zurückzuführen, so daß eine ungenügende Oberflächenladungsdichte vor der aktinischen bildmäßigen Belichtung vorliegt.

25

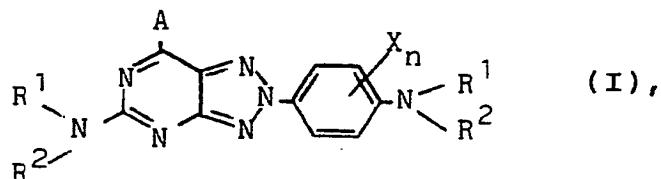
Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien insbesondere für die Herstellung von elektrophotographischen Druckformen wie Offsetdruckformen zu entwickeln, die bei hoher Lichtempfindlichkeit, guter Auflösung und Verarbeitung gleichzeitig ein geringes Dunkelheitvermögen aufweisen.

35

Es wurde nun gefunden, daß man verbesserte elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien mit elektrisch leitenden Trägern, Ladungsträgern erzeugenden Verbindungen bzw.

Sensibilisatoren und Ladungsträger transportierenden Verbindungen erhält, wenn diese Materialien als Ladungsträger transportierende Verbindungen neue 2H-v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine der Formel (I) enthalten

5



10

in der

 $R^1$  und  $R^2$ 

unabhängig voneinander  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, gegebenenfalls durch Chlor, Brom,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ -bis  $C_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl, Phenalkyl mit insgesamt 7 bis 10 C-Atomen oder

15

$-N^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$   
einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclic-

20

lischen Ring, und wobei die beiden  $-N^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$ -Gruppen gleich oder verschieden sein können,

X  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, Halogen oder Phenyl

n 0, 1 oder 2 und

25

A 1)  $-N^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$ , worin  $R^1$  und  $R^2$  oder  $-N^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$  die oben

angegebene Bedeutung haben,

30

2) Wasserstoff, Halogen, Cyan, Thiocyan

3)  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkoxy-C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-alkoxy, gegebenenfalls durch Cl, Br,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl substituiertes Phenoxy, Phenalkoxy mit insgesamt 7 bis 10 C-Atomen,  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylthio, gegebenenfalls durch Chlor, Brom,  $C_1$ - bis

35

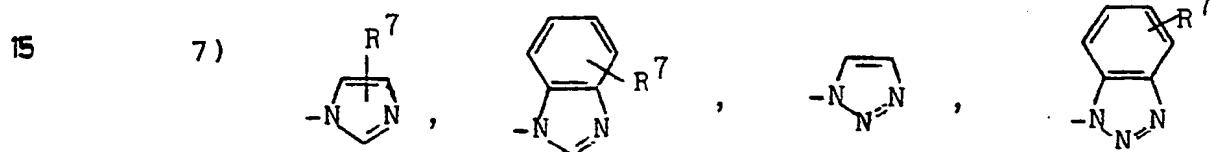
10

C<sub>4</sub>-Alkyl und/oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenylthio, -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COOR<sup>3</sup>

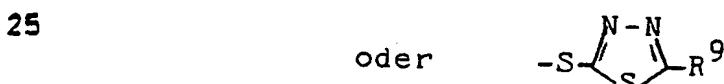
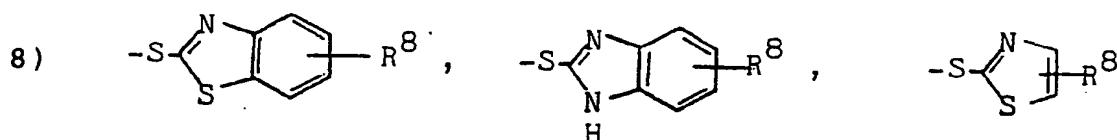
4) C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Benzoyl, Carboxyl, Carbo-C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkoxy,

5) C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Phenylsulfonyl

10) 6) C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkylamino, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-N<sup>4</sup><sub>R</sub><sup>5</sup><sub>R</sub><sup>6</sup> oder  
-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>



20) oder



bedeuten und worin

R<sup>3</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl,

m für 1, 2, 3 oder 4,

30) R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup>

unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder

35)

*M*

heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls N, O und/oder S als Ringglied enthält,  
 für 2, 3, 4 oder 5,  
 $R^7$  und  $R^8$

**5** unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylcarbonyl, Nitro, Halogen oder Phenyl  
 und  
 $R^9$  für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylcarbonyl, Phenyl, Thio oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylthio stehen.

Die erfindungsgemäßen elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien zeichnen sich durch eine Kombination sehr guter Eigenschaften, insbesondere einer hohen Photoleitfähigkeit bei gleichzeitig sehr niedriger Dunkelleitfähigkeit aus, so daß die Schichten für die Kopiertechnik sehr geeignet sind. Deutliche Vorteile weisen sie bei der Verwendung für die Herstellung von elektrophotographischen Druckformen auf und genügen hierbei hohen Ansprüchen im Hinblick auf das Auflösungsvermögen und die Druckauflage.

Als Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  kommen für I z.B. im einzelnen in Betracht:

**25**  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl: Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-Butyl, Isobutyl; gegebenenfalls substituiertes Phenyl: Phenyl, 2-, 3- und 4-Tolyl, 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Bromphenyl, 3- und 4-Ethylphenyl, 3- und 4-Isopropylphenyl, 3- und 4-sec.-Butylphenyl, Phenalkyl: Benzyl, 2- und 1-Ethylphenyl, 2- und 3-Propylphenyl, Butylphenyl.

A2

Als gesättigte 5- und 6-gliedrige heterocyclische Ringe sind z.B. zu nennen: Reste des Pyrrolidins, Piperidins, Morpholins, Thiomorpholins, Thiomorpholin-S-dioxids und N-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl- und N-C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylpiperazins, wie N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Butyl-N-(β-Hydroxyethyl)-piperazin und N-(β-Hydroxypropyl)-piperazin.

Für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind Methyl, Ethyl, Phenyl, Benzyl und für

10       $\begin{matrix} \text{R}^1 \\ | \\ -\text{N}-\text{R}^2 \\ | \\ \text{R} \end{matrix}$  Morpholino, Piperidino, Pyrrolidinyl und N'-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylpiperazino bevorzugt.

Als Substiuienten X sind im einzelnen z.B. zu nennen:

15

als C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, als Halogen: Brom und Fluor, vorzugsweise Chlor, und Phenyl, wobei n 1 oder 2, vorzugsweise 0 ist.

20      Für A kommen in Betracht:

1)       $\begin{matrix} \text{R}^1 \\ | \\ -\text{N}-\text{R}^2 \\ | \\ \text{R} \end{matrix}$ , wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> oder  $\begin{matrix} \text{R}^1 \\ | \\ -\text{N}-\text{R}^2 \\ | \\ \text{R} \end{matrix}$  die oben ange-

gebenen Bedeutung haben und Cyclohexylamino;

25

2)      Wasserstoff; Halogen wie Brom, Fluor, vorzugsweise Chlor, Cyan oder Thiocyanat;

30

3)      a)      C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy: Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy,  
 b)      C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-alkoxy: 2-Methoxyethoxy, 2-Ethoxyethoxy, 2-Propoxyethoxy, 2-Butoxyethoxy, 2-Hexoxyethoxy, 2-Octoxyethoxy, 2-(2'-Ethylhexoxy)-ethoxy, 3-Methoxypropoxy, 3-Ethoxypropoxy, 3-Propoxypropoxy, 3-Butoxy-

100

50

10

15

20

25

30

35

propoxy, 3-Hexaoxypropoxy, 3-(2'-Ethylhexoxy)-  
-propoxy, 3-Octoxypropoxy;

c) gegebenenfalls substituiertes Phenoxy: Phenoxy,  
3-und 4-Chlorphenoxy, 3-und 4-Bromphenoxy, 3-und  
4-Methylphenoxy, 3-und 4-Ethylphenoxy,

d) Phenalkoxy: Benzyloxy, 2-Phenylethoxy, 2- und  
3-Phenylpropoxy;

e) C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylthio: Methyl-, Ethyl-, Propyl-,  
Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl- und Dodecyl-  
mercapto

f) gegebenenfalls substituiertes Phenylthio: Phenyl-  
thio, 3-und 4-Chlorphenylthio, 4-Methylthio, 3-  
und 4-Bromphenylthio, 3-und 4-Methoxyphenylthio,  
3- und 4-Ethoxyphenylthio,

g) -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COOR<sup>3</sup>: m = 1, 2, 3 oder 4 und R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-  
bis C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl und  
Butyl.

4) Neben Carboxyl als Alkylcarbonyl und gegebenenfalls  
substituiertes Benzoyl: Acetyl, Propionyl, Butyryl,  
Benzoyl, 4-Methylbenzoyl, 4-Methoxybenzoyl und als  
Carboalkoxy: Carbomethoxy, Carboethoxy, Carbopropoxy  
und Carbobutoxy.

5) Alkylsulfonyl: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenyl-  
sulfonyl, p-Tolylsulfonyl.

6) Reste der Formel

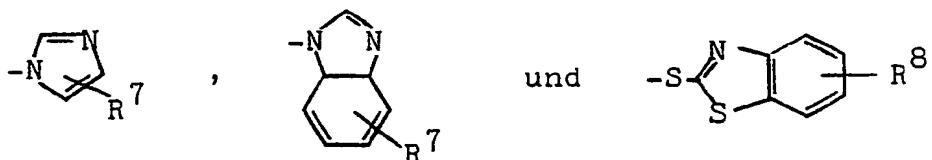
$$-\overset{R^4}{N}-(CH_2)_p-\overset{R^5}{N}(\overset{R^6}{})$$
, in der R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-  
bis C<sub>4</sub>-Alkyl und R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> je für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder  
-N<sup>R^5</sup>(<sup>R^6</sup>) für die für -N<sup>R^1</sup>(<sup>R^2</sup>) angegebenen Gruppen stehen,

14

H  
sowie  $-\text{N}^{\text{H}}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ .

7) und 8)

5 Reste der Formeln



10

in denen R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutung haben.

15 Von den unter A) 1) bis 7) genannten Substituenten sind bevorzugt:

1) R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> aus anwendungstechnischen Gründen Methyl, insbesondere Ethyl;

20 für  $-\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$ : Morpholinyl, Piperidinyl, Pyrrolidinyl,

N'-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylpiperazinyl;

25 2) Wasserstoff und Chlor,

30 3) C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, insbesondere Methoxy und Ethoxy; 2-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxethoxy, insbesondere 2-Methoxyethoxy; Phenoxy; Benzyloxy; C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylthio, insbesondere Dodecylthio, Butylthio; Thiophenyl und 35  $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOR}^3$  mit m = 2 und R<sup>3</sup> = C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl und Ethyl;

4) Acetyl, Propionyl, Benzoyl, Carbomethoxy und Carboethoxy;

35

15

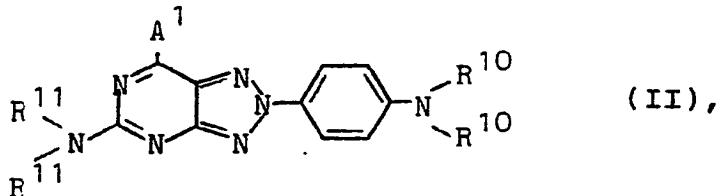
5) Benzolsulfonyl;

6)  $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  und  $\overset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_2\text{N}^{\text{R}}_5\text{R}^6$  mit  $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{Methyl}$   
und Ethyl;

5

7) Imidazolyl-(1), Benzimidazolyl-(1) und Benzthiazolyl-  
-2-thio, wobei die Phenylreste gegebenenfalls durch  
Nitro substituiert sind.10 Besonders bevorzugt sind wegen der hervorragenden anwen-  
dungstechnischen Eigenschaften Triazolylpyrimidine der  
Formel II

15

20 in der A¹ Brom, Chlor,  $-\text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{-COOC}_1$ - bis C₄-Alkyl,  
N-Morpholino, N-Piperidino, N-Cyclohexylamino, N'-C₁- bis  
C₄-Alkylpiperazino, Imidazolyl-(1) oder C₁- bis C₄-Alkoxy  
und R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl,  
insbesondere Methyl oder Ethyl oder Phenyl bedeuten, und  
worin R¹¹ und R¹² gleich oder verschieden sein können.

25

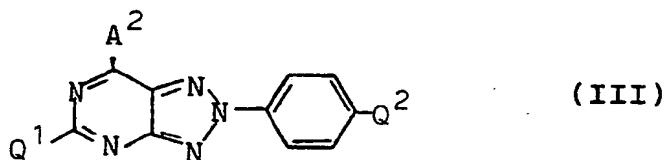
Ganz besonders sind solche Verbindungen (II) bevorzugt, in  
denen A¹ für Chlor-,  $-\text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{-COOCH}_3$ , N-Morpholino,  
N-Piperidino, N-Cyclohexylamino, N'-Methylpiperazino,30 Imidazolyl-(1) oder Methoxy und  $\text{N}^{\text{R}}_{{\text{R}}^{11}}^{\text{R}}_{10}$  unabhängig  
voneinander für Dimethylamino, Diethylamino oder Diphenyl-  
amino stehen.

35

16

Von den Verbindungen der Formel II sind solche der Formel III ganz besonders hervorzuheben:

5



10

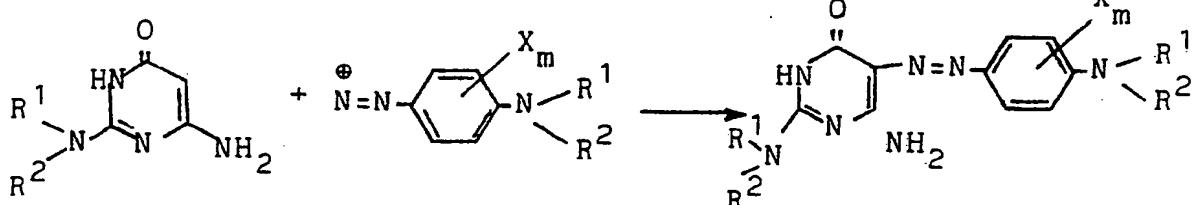
	$A^2$	$Q^1$	$Q^2$
(IIIa)	-Cl	$-N(C_2H_5)_2$	$-N(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
(IIIb)	-Cl	$-N(CH_3)_2$	$-N(C_2H_5)_2$
(IIIc)	-Cl	$-N(C_2H_5)_2$	$-N(C_2H_5)_2$
(IIId)	$-S-C_2H_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}CH_3$	$-N(C_2H_5)_2$	$-N(C_2H_5)_2$
15 (IIIE)	$-OCH_3$	$-N(C_2H_5)_2$	$-N(C_2H_5)_2$

Die neuen Triazolyl[-4,5-d]-pyrimidine I können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

20

So kann (I) auf folgendem Wege hergestellt werden:

25



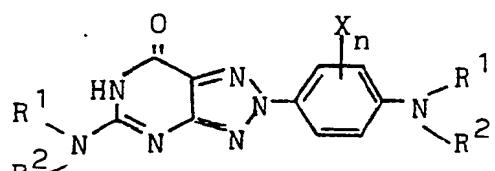
(IV)

(V)

(VI)

30

35



(VII)

17

wobei in den Formeln R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X und n die oben angegebene Bedeutungen haben. Bei dem Verfahren wird der durch Kupplung von (V) auf (IV) erhaltene o-Aminoazofarbstoff oxidativ in das Triazolderivat überführt.

5

Die Kupplung von (VI) auf (VI) erfolgt in der Regel bei Temperaturen von -10 bis +20°C, vorzugsweise bei 0 bis 10°C.

10 Für die Oxidation von (VI) zu (VII) kommen als Oxidationsmittel die verschiedensten in Betracht, z.B. Chromsäure, Alkalidichromate, Wasserstoffperoxid, Bleitetraacetat, Kaliumferricyanid, Ferrichlorid und Kupfer-(II)-sulfat. In sauren Lösungsmitteln, z.B. wäßriger Essigsäure, werden

15 vorzugsweise Alkalidichromate, Wasserstoffperoxid oder Bleitetraacetat und in basischen Lösungsmitteln, z.B. Pyridin-Wassergemisch, vorzugsweise Kaliumferricyanid, verwendet. Der oxidative Ringschluß wird vorzugsweise mit

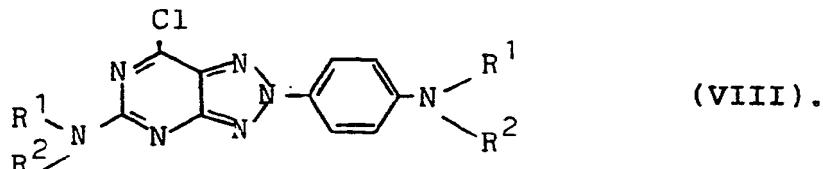
20 Kupfer-(II)-sulfat in einem Pyridin-Wassergemisch bewirkt.

25 Die Oxidation mit Kupfer-(II)-salzen, wie Kupfer-(II)-sulfat oder -chlorid lässt sich mit Vorteil auch in Methanol oder Methanol-Wassergemischen in Gegenwart von Ammonium- oder Aminsalzen, wie Mono- oder Dialkanolaminen durchführen. Der oxidative Ringschluß wird bei einer

25 Temperatur von 70 bis 100°C, vorzugsweise 90 bis 100°C durchgeführt.

In der erhaltenen Oxyverbindung (VII) wird dann nach üblichen Verfahren der Sauerstoff durch Chlor ersetzt:

30



35

18

Hierzu können unterschiedliche Chlorierungsmittel angewendet werden, z.B. Phosphoroxychlorid, gegebenenfalls in Gegenwart von tertiären organischen Basen wie Triethylamin, Diethylanilin, Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid, z.B. in Gegenwart von Dimethylformamid.

Die Chlorverbindung (VIII) kann dann nach an sich bekannten Verfahren durch Umsetzen mit Verbindungen der Formel AM (IX), in der M Wasserstoff oder ein Äquivalent eines Metalls ist und A die oben angegebene Bedeutung hat, in geeigneten Lösungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart von Säureacceptoren, in die Verbindungen der Formel (I), in der A von Chlor verschieden ist, überführt werden.

Als Lösungsmittel kommen hierfür z.B. Methylenchlorid, Chlorbenzol, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Gemische davon in Betracht.

Bei dem Verfahren kommen als Säureacceptoren vorzugsweise tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, in Betracht.

Die Herstellung von Triazolylpyrimidinen der Formel (I) wird durch die Ausführungsbeispiele erläutert.

Die neuen Triazolopyrimidine der Formeln (I), (II) und (III) sind hervorragend als Ladungsträger transportierende Verbindungen in elektrophotographischen Schichten geeignet. Die neuen Verbindungen können mit Vorteil sowohl in einschichtigen als auch in mehrschichtigen auf elektroleitfähige Träger aufgebrachten Aufzeichnungssystemen verwendet werden.

Für diesen Verwendungszweck haben sich die Verbindungen der Formel (II) und insbesondere die Verbindungen der

19

Formel (III) bewährt. Von den letzteren sind die Verbindungen der Formeln (IIIa) bis (IIIc) und (IIId) ganz besonders hervorzuheben.

5 Geeignete einschichtige Systeme weisen bevorzugt auf einem leitfähigen Trägermaterial eine Schicht aus (a) 45 bis 75 Gewichtsteilen eines Bindemittels, (b) 30 bis 60, insbesondere 35 bis 50 Gewichtsteilen einer der erfindungsgemäß verwendeten, Ladungsträger transportierenden Verbindungen, (c) gegebenenfalls 5 bis 25 Gewichtsteilen eines weiteren, im wesentlichen inaktiven Bindemittels und (d) 0,05 bis 0,8 Gewichtsteilen einer bei aktinischer Belichtung Ladungsträger erzeugenden Verbindung, insbesondere eines geeigneten Farbstoffs auf. Die Schichten werden mit Vorteil aus einer ca. 5 gew.-%igen Lösung in einem geeigneten organischen Lösungsmittel auf das gereinigte leitfähige Trägermaterial so aufgebracht, daß nach dem Ablösen des Lösungsmittels eine Trockenschichtdicke von ca. 0,8 bis 40 µm (je nach Verwendungszweck, bei elektrophotographischen Druckformen insbesondere 0,8 bis 6 µm) resultiert.

25 Geeignete Mehrschichtsysteme haben auf einem elektroleitfähigen Trägermaterial z.B. (a) eine Ladungsträger erzeugende Schicht und (b) eine Ladungstransportschicht aus 30 bis 60 Gewichtsteilen mindestens einer Ladungsträger transportierenden Verbindung der Formel (I), 45 bis 75 Gewichtsteilen eines organischen Bindemittels und gegebenenfalls 5 bis 25 Gewichtsteilen weiterer, die mechanischen Eigenschaften der Schicht verbessernde Zusätze. Die erste Schicht wird vorteilhaft in einer Dicke von 0,005 bis 5 µm, insbesondere 0,1 bis 0,9 µm als Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel auf das Trägermaterial aufgetragen. Nach dem Auftrag erfolgt der Auftrag der zweiten Schicht in einer Dicke, daß nach dem Trocknen der

20

Kompositstruktur eine Schichtdicke von 5 bis 25, insbesondere 7 bis 15 $\mu\text{m}$  resultiert.

Als elektrisch leitende Träger sind prinzipiell alle 5 leitfähigen Trägermaterialien verwendbar, soweit sie für das Einsatzgebiet geeignet sind. Bevorzugt sind je nach Einsatzgebiet der Aufzeichnungsmaterialien Aluminium-, Zink-, Magnesium-, Kupfer- oder Mehrmetallplatten, z.B. rohe oder vorbehandelte, z.B. aufgerauhte und/oder anodisierte Aluminiumbleche, Aluminiumfolien, Polymerfilme mit metallisierter Oberfläche wie aluminiumbedampfte Polyethylenterephthalatfilme oder auch elektrisch leitende Spezialpapiere. Träger für Druckformen haben vorteilhaft eine Dicke von 0,08 bis ca. 0,3 mm.

15 Die Art der geeigneten organischen Bindemittel für die Schichten richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck der Aufzeichnungsmaterialien. Für den Kopiersektor eignen sich z.B. Celluloseether, Polyesterharze, Polyvinylchloride, Polycarbonate, Copolymeren, wie Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren oder Vinylchlorid-Maleinsäure-anhydrid-Copolymeren oder Mischungen solcher Bindemittel. Bei ihrer Auswahl spielen ihre filmbildenden und elektrischen Eigenschaften, ihre Haftfestigkeit auf dem Trägermaterial und ihre Löslichkeitseigenschaften eine besondere Rolle. Insbesondere bei Aufzeichnungsmaterialien für die Herstellung elektrophotographischer Druckplatten und besonders bei denen für den Offsetdruck sind solche besonders geeignet, die in basischen wässrigen oder alkoholischen Lösungsmitteln löslich sind. Dies sind vor allem Substanzen mit alkalilöslich machenden Gruppen wie Anhydrid-, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Phenol- oder Sulfonimid-Gruppierungen. Bevorzugt sind Bindemittel, insbesondere solche mit hohen Säurenzahlen, die in basischen wässrig-alkoholischen Lösungsmittelsystemen leicht löslich

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/36369

24

sind und ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 800 bis 80.000 und insbesondere 1.500 bis 50.000 aufweisen. Geeignet sind z.B. Copolymerisate aus Methacrylsäure und Methacrylsäureestern, besonders Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid und aus Styrol, Methacrylsäure und Methacrylsäureester, soweit sie die vorstehende Löslichkeitsbedingung aufweisen. Obwohl bekanntermaßen Bindemittel mit freien Carboxylgruppen die Dunkelheitfähigkeit der elektrophotographischen Schichten in unerwünschter Weise erhöhen und dadurch zu schlechten Betonungsergebnissen führen, lassen sich solche Bindemittel leicht an die erfindungsgemäß verwendeten Benztriazole anpassen. So hat sich gezeigt, daß Copolymerisate aus Styrol, Maleinsäureanhydrid und Acryl- oder Methacrylsäure, die einen Anteil von einpolymerisiertem Maleinsäureanhydrid von 5 bis 50 Gew.% und einen Anteil von einpolymerisierter Acryl- oder Methacrylsäure von 5 bis zu 35 und insbesondere 10 bis 30 Gew.% aufweisen, befriedigende elektrophotographische Schichten mit hinreichender Dunkelheitfähigkeit ergeben. Sie weisen eine hervorragende Löslichkeit in Auswaschmitteln aus 75 Gew.% Wasser, 23 Gew.% Isobutanol und 2 Gew.% Soda auf, sind aber in offsettypischem Wischwasser unlöslich.

Geeignete Ladungsträger erzeugende Verbindungen bzw. Sensibilisatoren sind z.B. für einschichtig aufgetragene Systeme, wie sie auch zur Herstellung elektrophotographischer Druckformen dienen, Farbstoffe aus der Triarylmethanreihe, Xanthenfarbstoffe und Cyaninfarbstoffe. Sehr gute Ergebnisse wurden mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I und Rhodamin B (C.I. 45170), Rhodamin 6 G (C.I. 45160), Malachitgrün (C.I. Basic Green 4; C.I. 4200) Methylviolett (C.I. 42535) oder Kristallviolett (C.I. 42555) erhalten. Bei mehrschichtig aufgetragenen Systemen liegt der Farbstoff oder das Pigment in einer

22

separaten Ladungsträger erzeugenden Schicht vor. Hier sind Azofarbstoffe, Phthalocyanine, Isoindolinfarbstoffe und Perylentetracarbonsäurederivate besonders wirksam. Gute Ergebnisse werden mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-

5 diimidderivaten erzielt, wie sie in den DE-OS 31 10 954 und 31 10 960 beschrieben sind.

Für die jeweilige Verwendung kann das erfindungsgemäße elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial übliche

10 Zusätze enthalten, z.B. Verlaufmittel und Weichmacher in der photoleitfähigen Schicht oder Haftvermittler zwischen Träger und Schicht.

15 Die erfindungsgemäßen elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien zeichnen sich durch eine Kombination sehr guter Eigenschaften, insbesondere einer hohen Photoleitfähigkeit bei gleichzeitig sehr niedriger Dunkelleitfähigkeit aus, so daß die Schichten für die Kopiertechnik sehr geeignet sind.

20 Deutliche Vorteile weisen diese Materialien bei der Verwendung für die Herstellung von elektrophotographischen Druckformen auf und genügen hierbei hohen Ansprüchen im Hinblick auf das Auflösungsvermögen und die Druckauflage.

25 Die hohe Lichtempfindlichkeit erlaubt eine Senkung der Belichtungszeit bei der Verarbeitung in der Reprokamera gegenüber handelsüblichen Materialien bis etwa um die Hälfte. Aus einer sehr randscharfen Bildwiedergabe resultiert eine gute Auflösung. Durch einen hohen Ladungskontrast können auch feine Rasterpunkte in den lichten Tonwertbereichen gut wiedergegeben werden. Ferner führt die Belichtung der Schichten zu sehr geringen Restspannungen und die bei der Betonerung erhaltenen Bilder zeichnen sich durch gute Grundfreiheit in den Nichtbildbereichen aus. Die spektrale Empfindlichkeit sinkt bei 600 nm stark

" ab, so daß die Schichten bei Rotlicht gehandhabt werden können, ohne daß Bildverluste auftreten.

5 Die Herstellung elektrophotographischer Offsetdruckformen erfolgt dabei wie üblich durch eine elektrostatische Aufladung des elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials mittels einer Hochspannungscorona, eine direkt nachfolgende bildmäßige Belichtung, die Entwicklung des vorliegenden elektrostatischen, latenten Ladungsbildes  
10 mittels eines Trocken- oder Flüssigtoners, die Fixierung des Toners durch einen nachgeschalteten Schmelzvorgang und die Entfernung der unbetonerten, photohalbleitenden Schicht mittels eines geeigneten Auswaschlösemittels. Die  
15 so erhaltene Druckform kann in bekannter Weise für den Offsetdruck noch vorbereitet werden, z.B. durch eine Hydrophilierung und Gummierung der wasserführenden Oberfläche.

20 Die folgenden Anwendungsbeispiele sollen die erfindungsgemäße Anwendung von Triazolylpyrimidinen der Formel (I) zusätzlich erläutern und belegen.

25 Die genannten Teile (T.) und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

#### I. Herstellung der Triazolylpyrimidine

##### Beispiel 1

30 1.1 Zu einer Lösung von 200,5 T. N,N-Diethyl-p-phenylen-diamin-hydrochlorid in 250 T. konzentrierter Salzsäure und 500 T. Wasser gibt man unter Rühren bei 0 bis 5°C eine Lösung von 69 T. Natriumnitrit in 160 T. Wasser. Dauer: 30 min. Nach 30 min gibt man etwas Harnstoff zu und tropft die erhaltene Lösung des  
35

24

5                    Diazoniumsalzes bei 5 bis 10°C unter Rühren zu einer Suspension von 182 T. 2-Diethylamino-4-amino-pyrimidon-(6) in 1450 T. konzentrierter Salzsäure und 1250 T. Wasser. 30 min nach beendeter Zugabe tropft man 50 %ige Natronlauge zu, bis der pH-Wert 6 erreicht, röhrt über Nacht und saugt die Fällung ab. Das Filtergut wird mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

10                  Ausbeute: 286 T. Verbindung der Formel (VI) mit  $R^1 = R^2 = -C_2H_5$  und  $m = 0$ .  
Schmelzpunkt:

15                  1.2 Zu 36 T. der nach 1.1 erhaltenen Azoverbindung in 160 T. Pyridin tropft man bei 70°C eine Lösung von 75 T.  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  in 320 T. Wasser. Die Temperatur wird dann langsam auf Rückflußtemperatur erhöht, 5 h bei dieser Temperatur gehalten und während dieser Zeit Luft durch die Lösung geleitet.

20                  Nach dem Abkühlen wird die Fällung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (Vakuum).

25                  Ausbeute: 25 T. Verbindung (VII) mit  $R^1 = R^2 = -C_2H_5$  und  $m = 0$ .  
Schmelzpunkt 242°C (umkrist. Toluol).

30                  Analyse:  
 $C_{18}H_{25}N_7O$  (M. 355)              C : H      N      O  
 ber.                60,83    7,09    27,58    4,50 %  
 gef.                60,5     7,1     28,5    4,7 %.

35                  1.3 Zu einer Suspension von 30,2 T. des nach 1.2 erhaltenen Pyrimidons in 250 T. Chlorbenzol tropft man bei 10°C 78,3 T. Phosphoroxychlorid. Nach der Zugabe

25

erhöht man die Temperatur langsam auf 50°C und hält 6 h bei dieser Temperatur. Dann destilliert man den Überschuss unter Vakuum (Wasserstrahlpumpe) ab, wobei das abdestillierende Oxychlorid durch die gleiche Menge Chlorbenzol ersetzt wird, so daß das Flüssigkeitsvolumen im Kolben nicht verringert wird. Nachdem das Oxychlorid entfernt ist, wird das Gemisch mit 200 T. Methylenchlorid verdünnt und die Lösung mit eiskaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat entfernt man die Lösungsmittel zuletzt im Vakuum. Es verbleibt ein dunkelgelbes Öl, das beim Stehen langsam kristallin wird.

Ausbeute: 25 T. Verbindung (II) mit  $A^1 = Cl$  und  
 $R^{10} = R^{11} = -C_2H_5$   
 Schmelzpunkt: 124 bis 126°C.

### Beispiel 2

Zu einer Lösung von 10,6 T. der nach 1.3 erhaltenen Chlorverbindung in 135 T. Methylenchlorid und 3,6 T. Triethylamin tropft man bei Raumtemperatur 6,3 T. N-Methylpiperazin in 27 T. Methylenchlorid und röhrt 5 h bei 40°C. Nach dem Abkühlen schüttelt man zweimal mit Wasser aus, trocknet und destilliert das Lösungsmittel ab. Dabei bleibt ein dunkelgelbes Öl zurück, das langsam kristallisiert.

Ausbeute: 9,3 T. der Verbindung der Formel (II) mit  
 $A^1 = -N\begin{smallmatrix} \text{C}_2H_5 \\ || \\ N-CH_3 \end{smallmatrix}$  und  $R^{10} = R^{11} = C_2H_5$   
 Schmelzpunkt: 94 bis 95°C

Analyse: $C_{23}H_{35}N_9$ (M 437)	C	H	N
	ber. 63,13	8,06	28,81 %
	gef. 63,2	8,2	28,1 %.

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/36369

-26-

Beispiel 3

Zu 10,6 T. der nach 1.3 erhaltenen Chlorverbindung in  
 120 T. Methanol tropft man 10,2 T. einer 30 %igen methano-  
 5 lischen Natriummethylatlösung und röhrt 5 h bei 50°C. Das  
 Reaktionsgemisch engt man im Vakuum ein, gibt 270 T.  
 Methylenechlorid zu und schüttelt das Gemisch mehrmals mit  
 Wasser aus. Nach dem Trocknen ( $MgSO_4$ ) entfernt man das  
 Lösungsmittel im Vakuum.

10

Ausbeute: 11,5 T. Methoxyverbindung der Formel (II) mit  
 $A^1 = OCH_3$  und  $R^{10} = R^{11} = -C_2H_5$ .

Schmelzpunkt: 103 bis 105°C

Analyse:  $C_{19}H_{27}N_7O$  (M 369)

15

	C	H	N	O
ber.	61,77	7,37	26,54	4,33 %
gef.	61,9	7,5	26,2	4,2 %.

Beispiel 4

20

Zu einer Lösung von 8,9 T. der nach 1.3 erhaltenen Chlor-  
 verbindung in 200 T. Methylenchlorid gibt man 3,5 T.  
 Triethylamin und tropft in 15 min. eine Lösung von 7,8 T.  
 $\beta$ -Mercaptopropionsäuremethylester in 30 T. Methylenchlorid  
 25 zu. Nach dem Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird das  
 Reaktionsgemisch zweimal mit Wasser ausgeschüttet und die  
 organische Phase nach dem Trocknen im Vakuum eingeengt.  
 Das erhaltene Öl wird zu Reinigung mit Toluol/Essigsäure-  
 ethylester (4:1) an Kieselgel chromatographiert.

30

Ausbeute: 3,5 T. der Verbindung der Formel (II) mit

$A^1 = -S-(CH_2)_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OCH_3$  und  $R^{10} = R^{11} = -C_2H_5$ .

Schmelzpunkt: 72 bis 74°C

35

27

Beispiel 5

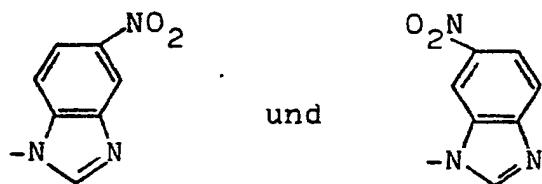
Zu einer Lösung von 10,6 T. der nach Beispiel 1.3 erhaltenen Chlorverbindung in 200 T. Methylchlorid und 50 T. 5  
 5 Dimethylformamid werden 3,5 T. Triethylamin und 9,3 T. 5(6)-Nitrobenzimidazol gegeben und das Gemisch 8 h auf Rückflußtemperatur erwärmt. Nach dem Abkühlen schüttelt man mit Wasser aus, trocknet die organische Phase mit  $MgSO_4$  und engt ein.

10

Das Rohprodukt wird aus Isobutanol umkristallisiert.

Ausbeute: 5,4 T. Verbindung der Formel (II) mit  
 $A^1 =$

15



20

und  $R^{10} = R^{11} = -C_2H_5$ .

Schmelzpunkt: 218 bis 220°C

Beispiel 6

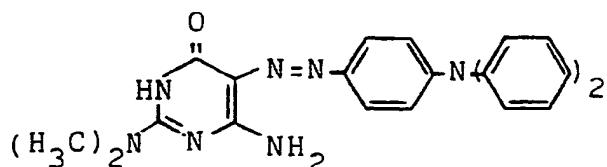
25

6.1 Man verfährt wie in Beispiel 1.1 angegeben, verwendet jedoch bei der Diazotierung 51 T. 4-Aminotriphenylamin und als Kupplungskomponente 30 T. 2-Dimethylamino-4-amino-pyrimidon-(5).

30

Man erhält die Azoverbindung der Formel

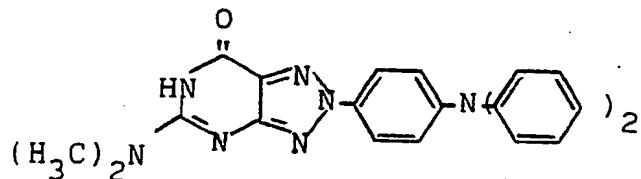
35



28

6.2 Analog Beispiel 1.2 erhält man aus der nach 6.1 hergestellten Azoverbindung das entsprechende Hydroxytriazolylpyrimidin der Formel

5



Schmelzpunkt: 282 bis 285°C.

10

6.3 Analog der in Beispiel 1.3 beschriebenen Arbeitsweise erhält man mit der Oxyverbindung aus 6.2 2-(4'-Di-phenylamino-phenyl)-5-dimethylamino-7-chlor-triazolo-[4,5-d]-pyrimidin.

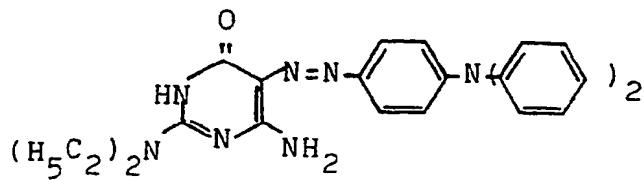
15

Schmelzpunkt: 165-167°C.

Beispiel 7

20 7.1 Man verfährt wie im Beispiel 1.1 angegeben, verwendet jedoch 43 T. 4-Aminotriphenylamin als Diazokomponente. Man erhält die Azoverbindung der Formel

25



30 7.2 Entsprechend den Angaben in 1.2 erhält man mit der nach 7.1 erhaltenen Azoverbindung das Oxytriazolyl-

35

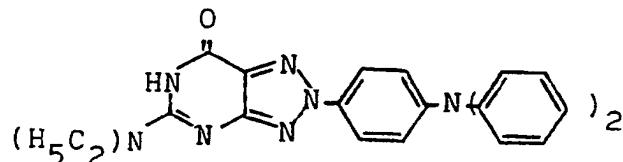
BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/36369

25

pyrimidin der Formel

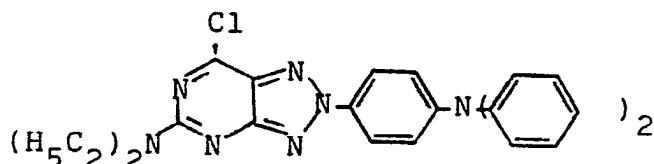
5



Schmelzpunkt: 262 bis 264°C.

10 7.3 Das nach 7.2 erhaltene Oxytriazolylpyrimidin wird nach den Angaben des Beispiels 1.3 in die Chlorverbindung der Formel

15



überführt.

20

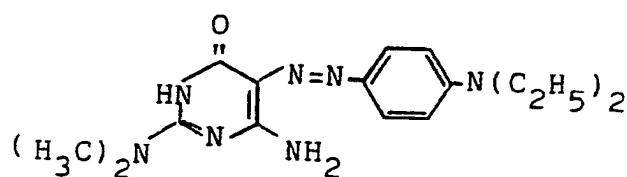
Schmelzpunkt: 139 bis 141°C.

Beispiel 8

25 8.1 Man arbeitet wie im Beispiel 1.1, verwendet jedoch als Kupplungskomponente 154 T. 2-Dimethylamino-4-oxy-6-aminopyrimidin.

Ausbeute: 270 T. Azoverbindung der Formel

30

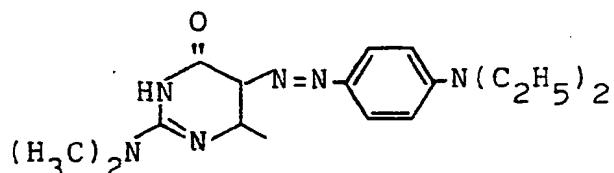


35

30

8.2 Nach dem in Beispiel 1.2 beschriebenen Verfahren erhält man aus der nach 8.1 hergestellten Azoverbindung das Triazolylpyrimidin der Formel

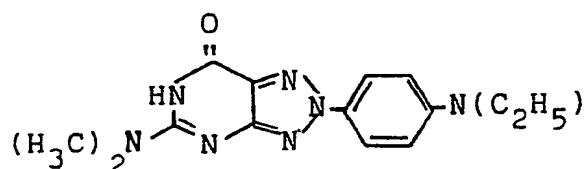
5



10

8.3 Das nach 8.2 erhaltene Oxytriazolylpyrimidin wird entsprechend den Angaben in Beispiel 1.3 in die 7-Chlorverbindung überführt.  
Schmelzpunkt: 165 bis 167°C.

15

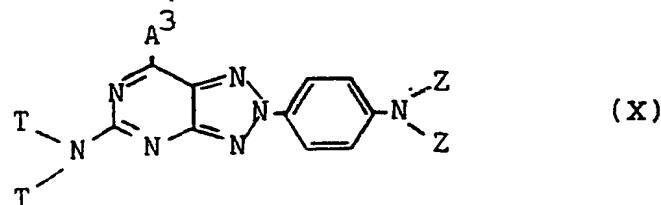


### Beispiele 9 bis 46

20

Entsprechend den Beispielen 2 bis 5 wurden die nach den Beispielen 1, 6, 7 oder 8 hergestellten 7-Chlor-triazolyl-pyrimidine zu Verbindungen der Formel

25



30

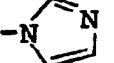
umgesetzt. Die Bedeutung von  $A^3$ , Z und T ist in der folgenden Tabelle angegeben:

35

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/36369

34

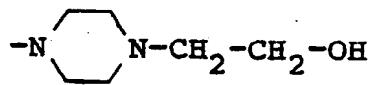
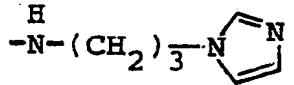
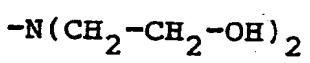
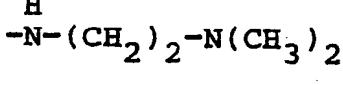
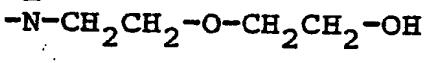
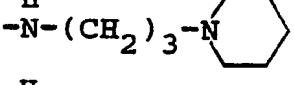
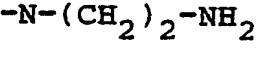
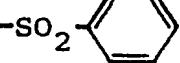
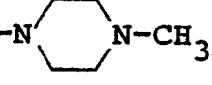
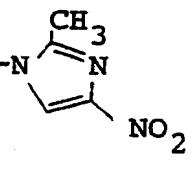
	Bei- spiel	T	Z	A <sup>2</sup>	Schmelz- punkt [°C]
5	9	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -CH <sub>3</sub>	49- 51
	10	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		158-159
	11	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		170-171
10	12	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	105-107
	13	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-N(-CH <sub>2</sub> -CH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	Öl
	14	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-N-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> H	136-138
15	15	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	72- 74
	16	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		163-164
20	17	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		191-192
	18	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		169-170
	19	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		163-164
25	20	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Öl
	21	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-SCN	248-250
	22	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-J	252
	23	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	120-123
30	24	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		132-133
	25	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	Öl
	26	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-NH <sub>2</sub>	260-263
	27	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	135-137
35	28	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	

L

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/36369

32

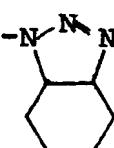
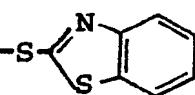
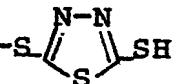
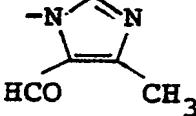
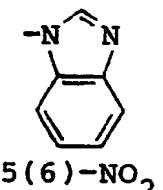
		$T = Z = -C_2H_5$	$A^2$	Schmelzpunkt [°C]
		Bei- spiel		
5	29			154-160
	30			Ö1
10	31			173-175
	32			110-114
	33			Ö1
15	34			Ö1
	35			86- 90
20	36		$-CN$	103-106
	37			237-240
	38			93- 95
25	39			97-100
	40			103-106

35

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/36369

33

	<u>Bei-</u> <u>spiel</u>	A <sup>2</sup>	Schmelzpunkt [°C]
5	41		90- 93
10	42		133-136
15	43		89- 92
20	44		118-120
25	45		218-220
30	46		234-236

35

**II Anwendung der Triazolylpyrimidine (I)**

1. Die in den Anwendungsbeispielen angegebenen xerographischen Meßgrößen A bis G werden wie folgt ermittelt:

10 Die Schichten werden mit einer Gleichspannungscorona von -7,5 kV in 1 cm Abstand gleichmäßig auf ein Oberflächenpotential von 600 Volt aufgeladen und dann mit dem weißen Licht einer Xenonlampe mit einer Beleuchtungsstärke von etwa  $0,85 \text{ mW.cm}^{-2}$  belichtet. Es werden gemessen:

15 Meßgröße A: Zeit in Millisekunden (ms), innerhalb der das vor Belichtung vorhandene Oberflächenpotential bei aktinischer Belichtung um die Hälfte (300 V) abgefallen ist.

20 Meßgröße B: Potentialabfall in der gleichen Zeit in Volt (V), der im Dunkeln infolge Dunkelheitfähigkeit der Schichten eintritt.

25 Meßgröße C: Nach einer Beladungszeit von 20 Sekunden erreichtes Oberflächenpotential in Volt (V):

30 Meßgröße D: Potentialabfall in %, bezogen auf Meßgröße C, im Dunkeln innerhalb von 20 Sekunden.

35 Meßgröße E: Durch die aktinische Belichtung hervorgerufener Potentialabfall in %, bezogen auf das Ausgangspotential unmittelbar vor der Belichtung.

Meßgröße F: Potentialänderung pro Sekunde zu Beginn der Belichtung (V/s).

5 Meßgröße G: Potentialdifferenz in Volt (V) zwischen belichteten und unbelichteten Flächen der beladenen Schicht.

Anwendungsbeispiele 1 bis 5

10 Auf eine Polyethylenterephthalatfolie mit einer aufgedampften, leitfähigen Aluminiumschicht in einer Dicke von etwa 300 Å wird eine Schicht aus 60 Teilen eines chlorierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimidbisbenzimidazols mit einem Chlorgehalt von etwa 38 % und 50 Teilen eines 15 Copolymerisates aus Vinylchlorid, Acrylsäure und einem Maleinsäurediester in einer Dicke von etwa 0,55µm als Ladungsträger erzeugende Schicht aufgebracht.

20 Auf diese Ladungsträger erzeugende Schicht wird einer einer Lösung in Essigsäureethylester eine Ladungstransportschicht aus 55 Teilen eines handelsüblichen Bindemittels auf der Basis Polycarbonat mit einem Schmelzbereich von 220 bis 230°C und jeweils 40 T der in der Tabelle 1 angegebenen Triazolylpyrimidine so aufgebracht, 25 daß nach dem Ablüften und Trocknen (30 min. bei 80°C) eine Schichtdicke von 12µm vorhanden ist.

30 Die erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien wurden wie unter II.1) angegeben geprüft. Die ermittelten Meßgrößen A, B und C sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

## Xerographische Meßgrößen der Aufzeichnungsmaterialien

5	Anwendungs- beispiel	Triazolyl- pyrimidin aus Beispiel	Meßgröße		
			A [ms]	B [v]	C [v]
	1	7.3	190	0,25	2100
	2	8.3	195	0,2	1600
10	3	1.3	150	0,3	2000
	4	4	155	0,85	1050
	5	3	170	0,2	1300

Wie die Meßergebnisse zeigen, weisen die elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien mit den Triazolylpyrimidinen gemäß der vorliegenden Erfindung eine hohe Photoleitfähigkeit und eine niedrige Dunkelleitfähigkeit auf. So zeigt z.B. die Schicht des Anwendungsbeispiels 1 im Dunkeln innerhalb von etwa 0,2 Sekunden einen Potentialabfall von 600 auf 599,8 Volt, während in der gleichen Schicht in der gleichen Zeit bei Belichtung mit einer Beleuchtungsstärke von  $0,85 \text{ mW.cm}^{-2}$  das Potential von 600 auf 300 Volt abfällt. Die maximale Beladbarkeit ist mit größer 1.500 Volt weit über den in Kopiergeräten erforderlichen Oberflächenpotentialen (ca. 700 Volt), so daß die Schichten für die Kopiantechnik sehr geeignet sind.

Anwendungsbeispiele 6 bis 10

55 Teile eines Copolymerisates aus 70 % Styrol, 6 % Maleinsäureanhydrid und 24 % Acrylsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2000, 845 Teile der in der Tabelle 2 angegebenen Triazolylpyrimidine und 0,3 Teile Methylviolett (C.I. 42535) werden in Essigsäureethylester gelöst, und die Lösung wird auf einen elektrisch leitfähig-

BASF Aktiengesellschaft

--

O.Z. 0050/36369

37

gen Träger aus einem elektrolytisch aufgerauhten und danach anodisch oxidierten Aluminiumblech von 0,15 mm Dicke so aufgetragen, daß nach dem Ablüften des Lösungsmittels und Trocknen (30 min.) bei 85°C eine Schichtdicke von 4µm resultiert. Die xerographischen Meßgrößen sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

#### Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Das Aufzeichnungsmaterial wurde wie bei den Anwendungsbeispielen 6 bis 10 hergestellt, jedoch wurde anstelle der dort angegebenen Triazolylpyrimidine folgende Pyrimidinderivate als Ladungsträger transportierende Verbindungen verwendet:

15

Vergleichs-	beispiel	Triazolyl[4,5-d]pyrimidin
	1	2-(4'-Methoxyphenyl)-5-dimethylamino-7-dodecathio-
20	2	2-(4'-Methoxyphenyl)-5-dimethylamino-7-morpholino-
	3	2-(4'-Methoxyphenyl)-5-dimethylamino-7-cyclohexylamino-.

die an diesen Aufzeichnungsmaterialien gemessenen xerographischen Meßgrößen sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

30

35

BASF Aktiengesellschaft

- 32 -

O.Z. 0050/36369

38

Tabelle 2

## Xerographische Meßgrößen der Aufzeichnungsmaterialien

5	Anwen- dungs- beispiel aus Beisp.	Triazolyl- pyrimidin	Meßgröße					G [v]
			A [ms]	C [v]	D [%]	E [%]	F [v.s <sup>-1</sup> ]	
10	6	7.3	190	1700	19	93	-6050	1260
	7	8.3	200	1550	24	89	-5300	1070
	8	1.3	150	1600	27	96	-6950	1100
	9	4	160	1100	40	97	-5500	640
	10	3	165	1250	31	94	-5900	820
Vergleichs- beispiel								
15	1		-	1560	38	3	-220	-
	2		-	450	36	4	-340	-
	3		-	1280	49	5	-200	-

20

Anwendungsbeispiel 11

50 T. eines Copolymerisates aus 60 % Styrol und 40 % einer mit Methanol halbveresterten Maleinsäure mit einem mittleren Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  von 10.000, 50 T. 2-(4'-Diethylaminophenyl)-5-diethylamino-7-chlor-triazolyl[4,5-d]-pyrimidin (Beispiel 1.3) und 0,2 T. Kristallviolett (C.I. 42555) werden aus einer 5 %igen Lösung in Tetrahydrofuran auf eine elektrolytisch aufgerauhte und anodisierte Aluminiumfolie von 0,15 mm Dicke in einer Trockenschichtdicke von etwa 4  $\mu\text{m}$  aufgebracht.

Diese Druckplatte wird nach einer Aufladung mittels einer Hochspannungscorona in einer Kamera bildmäßig 25 Sekunden belichtet. Danach wird mit einem Pulvertoner entwickelt,

BASF Aktiengesellschaft

--

O.Z. 0050/36369

39

der bei 160°C abriebfest eingebrennt wird. Die unbetonerte Schicht mit einem Gemisch aus 05 % Soda, 25 % Isopropanol und 74,5 % Wasser abgewaschen, wodurch die Aluminiumoberfläche freigelegt wird. Die Lösungen werden mit 5 einem Wattebausch über die Schicht gestrichen. Man erhält die im Offsetdruck erwünschte Differenzierung in hydrophile und oleophile Bereiche, wobei die Trägeroberfläche die hydrophilen Bereiche liefert.

10 Anschließend an die Behandlung mit der alkalischen Flüssigkeit wird die Druckplatte mit Wasser nachgespült und durch Überwischen mit verdünnter Phosphorsäurelösung die Hydrophilie der Trägeroberfläche weiter erhöht. Nach Einfärben mit fetter Farbe wird auf bekannte Weise in Offsetdruckmaschinen damit gedruckt.  
15

6

20

25

30

35